



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

**ANÁLISIS DE LAS CONTRIBUCIONES FÍSICAS
AL ACOPLAMIENTO MAGNÉTICO EN
SISTEMAS BINUCLEARES DE CU(II)**

Jesús Cabrero Albero
Departament de Química Física i Inorgànica

*Memoria presentada para optar al
título de Doctor en Química*

Rosa Caballol Lorenzo, catedrática de Química Física del Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili

FAIG CONSTAR:

que la memòria que porta per títol '**ANÁLISIS DE LAS CONTRIBUCIONES FÍSICAS AL ACOPLAMIENTO MAGNÉTICO EN SISTEMAS BINUCLEARES DE CU(II)**', presentada per Jesús Cabrero Albero per optar al grau de Doctor en Química corresponent al programa de doctorat de Química del bienni 97-99, ha estat realitzada sota la seva direcció, al Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili.

Tarragona, 2 de setembre de 2002

Rosa Caballol Lorenzo

El meu agraïment a totes aquelles persones que m'han ajudat durant aquest temps:

A la doctora Rosa Caballol per la oportunitat que em va donar de realitzar aquesta tesi, i per la seva impecable direcció.

Al professor Jean Paul Malrieu per l'entusiasme que ha mostrat en aquest treball i per les seves idees, que no s'acaben mai.

A la doctora Carmen Jiménez Calzado per tota l'ajuda que m'ha donat durant l'últim tram de la tesi, i per les seves ganes de treballar.

I would like to thank Dr. Ria Broer and Prof. Roberto Dovesi for the favourable reports to obtain the European PhD degree.

Al Daniel Curulla, la Cinta Pujol, el Jordi Carbó i l'Elena Rodríguez Balada, pels bons moments que hem passat i sobretot per l'amistat.

Als meus companys de despatx, al Coen, l'Esther, la Isa i l'Engelbert per compartir tantes coses i per aguantar-me aquests últims mesos.

A la resta de la cinquena planta, a l'Alfred, el Xavi, el Paco, el Jose, el Joan Miquel, l'Elies, el Campa i l'Anna, donar-los les gràcies pel bon ambient de l'àtic de la Imperial, que continuï així.

Al grup de química física, als doctors Mar Reguero, Josep Maria Poblet, Carles Bo, Josep Manel Ricart, Anna Clotet i Joan Igual, perquè de cadascun d'ells, he après alguna cosa. I als nostres informàtics, el Jose Ortiz i el Joan Iglesias per haver-me solucionat els infinits problemes entre la 'màquina' i jo.

A la gent de Toulouse, en especial al Daniel Maynau, el Nico i al Chavez per 'adoptar-me' les vegades que he estat allí.

Als meus companys de pis, el Jordi, el Josep i el Salvador: gràcies per aquests sorprenents deu anys de convivència, per les sobretaules, per les moltes vegades que hem intentat arreglar el món (o al menys no espatllar-lo més), per les festes, en definitiva per tot el que hem compartit, que ha sigut molt.

Als amics pel fet de ser-ho. I als enemics, perquè ells sempre m'han fet millorar.

I finalment, dono les gràcies a la part més important, la meva família. Al Josep Maria i a la meva germana, gràcies per preguntar 'com ho portes?'. I als meus pares, gràcies per la paciència que han tingut, aquest treball va dedicat a vosaltres.

I per acabar al Joan, perquè en els seus ulls només puc veure les coses bones que té la vida.

A tots ells, moltes gràcies.

Toma consejo de todo el mundo
pero el tuyo no lo dejes nunca

ÍNDICE:

1. INTRODUCCIÓN	1
2. INTERPRETACIÓN MICROSCÓPICA DE LA INTERACCIÓN MAGNÉTICA	7
2.1. INTRODUCCIÓN	9
2.2. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA	9
2.3. EL HAMILTONIANO DE HEISENBERG	13
2.4. APROXIMACIÓN TEÓRICA AL ACOPLAMIENTO	17
2.4.1. EL MODELO DE ANDERSON	17
2.4.2. EL MODELO DE HAY, THIBEAULT Y HOFFMANN	21
2.4.3. EL MODELO DE KAHN Y BRIAT	25
2.4.4. EL MÉTODO DE NOODLEMAN	26
2.4.5. EL MÉTODO DE DE LOTH, CASSOUX, DAUDEY Y MALRIEU	27
2.5. DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE J	31
Referencias	33
3. EL MÉTODO <i>DIFFERENCE DEDICATED CONFIGURATION INTERACTION</i> (DDCI)	35
3.1. INTRODUCCIÓN	37
3.2. DEFINICIÓN DEL ESPACIO DE DETERMINANTES DDCI	39
3.2.1. CLASIFICACIÓN DE LOS ORBITALES MOLECULARES	39
3.2.2. TEORÍA DE PERTURBACIONES CASI DEGENERADA: LA SELECCIÓN DEL ESPACIO	40
3.2.2.1. El subespacio DDCI2	42
3.2.2.2. El espacio completo DDCI	46

3.3. LA OPTIMIZACIÓN DE LOS ORBITALES ACTIVOS: EL PROCESO IDDCI	47
3.4. ORBITALES DEDICADOS AL CÁLCULO DE DIFERENCIAS DE ENERGÍA	50
3.4.1. DERIVACIÓN DEL MÉTODO	50
3.4.2. EJEMPLOS NUMÉRICOS: TRUNCAMIENTO DE LA BASE DE OMS	56
Referencias	61
4. ANÁLISIS DEL ACOPLAMIENTO MAGNÉTICO EN SISTEMAS MODELO	65
4.1. INTRODUCCIÓN	67
4.1.1. PRESENTACIÓN DE LOS MODELOS	69
4.1.2. DETALLES COMPUTACIONALES	72
4.2. DEFINICIÓN DE ORBITALES MAGNÉTICOS ORTOGONALES	72
4.2.1. CONSIDERACIONES GENERALES	72
4.2.2. ORBITALES MAGNÉTICOS SCF	74
4.2.3. ORBITALES MAGNÉTICOS NATURALES	75
4.2.4. ORBITALES MAGNÉTICOS DFT	78
4.2.5. EJEMPLOS NUMÉRICOS	81
4.3. ANÁLISIS DE LOS EFECTOS FÍSICOS QUE AFECTAN AL ACOPLAMIENTO MAGNÉTICO	88
4.3.1. LA DESCRIPCIÓN DE VALENCIA	88
4.3.1.1. El modelo de una banda	88
4.3.1.2. El modelo de dos bandas	89
4.3.1.3. Resultados numéricos a nivel CASCI (modelo de una banda)	92
4.3.2. LOS EFECTOS DE LA CORRELACIÓN DINÁMICA	94

4.3.2.1.	El teorema de Brillouin y sus consecuencias	94
4.3.2.2.	Los determinantes neutros como espacio modelo: espacios DDCI1 y DDCI2	97
4.3.2.3.	Resultados numéricos a nivel DDCI1 y DDCI2	108
4.3.2.4.	La ampliación del espacio modelo con los determinantes iónicos: el espacio DDCI	111
4.3.2.5.	Resultados numéricos a nivel DDCI	124
4.3.3.	UTILIZACIÓN DE ORBITALES NATURALES	127
4.4.	EXTRACCIÓN DE PARÁMETROS EFECTIVOS	130
1.1.1.	CONSIDERACIONES GENERALES	130
4.4.2.	HAMILTONIANOS EFECTIVOS <i>AB INITIO</i>	131
4.4.2.1.	El Hamiltoniano de valencia	131
4.4.2.2.	La aproximación del Hamiltoniano efectivo	133
4.4.2.3.	Hamiltoniano efectivo de Bloch	137
4.4.2.4.	Hamiltoniano efectivo de Gram–Schmidt	141
4.4.2.5.	Hamiltoniano efectivo intermediario	143
1.1.1.6.	Resultados numéricos	145
4.4.2.7.	Comparación entre los diferentes Hamiltonianos efectivos	153
4.4.3.	PARÁMETROS EFECTIVOS A PARTIR DE CÁLCULOS DFT	154
4.4.3.1.	Extracción de parámetros efectivos	154
4.4.3.2.	Resultados numéricos	156
	Referencias	163
5.	COMPLEJOS CON PUENTE OXALATO Y AZIDURO	169

5.1. INTRODUCCIÓN	171
5.2. COMPLEJOS BINUCLEARES DE CU(II) CON PUENTE OXALATO	172
5.2.1. ANÁLISIS ORBITAL DE LA DEPENDENCIA MAGNETOESTRUCTURAL	172
5.2.2. DETALLES COMPUTACIONALES	175
5.2.3. SISTEMAS MODELO	177
5.2.4. SISTEMAS CON GEOMETRÍA EXPERIMENTAL	181
5.2.5. EL PAPEL DE LOS LIGANDOS EXTERNOS	183
5.3. COMPLEJOS BINUCLEARES DE CU(II) CON DOBLE PUENTE AZIDURO	186
5.3.1. ANÁLISIS ORBITAL DE LA DEPENDENCIA MAGNETOESTRUCTURAL	187
5.3.2. DETALLES COMPUTACIONALES	190
5.3.3. COMPLEJOS CON COORDINACIÓN <i>END-TO-END</i>	193
5.3.4. COMPLEJOS CON COORDINACIÓN <i>END-ON</i>	195
5.3.4.1. Utilización del CAS mínimo	195
5.3.4.2. Ampliación del CAS	206
5.3.4.3. Efecto de la correlación $\pi^2 \rightarrow \pi^{*2}$ del puente en los complejos <i>end-to-end</i>	211
5.3.5. MECANISMOS DETERMINANTES DEL ACOPLAMIENTO EN LOS DOS TIPOS DE COORDINACIÓN	212
Referencias	215
6. CONCLUSIONES	219
APÉNDICE 1	225